

08. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

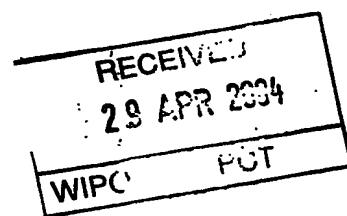
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月15日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-109968  
[ST. 10/C]: [JP 2003-109968]

出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

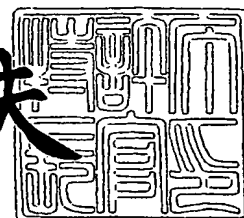


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155722

【提出日】 平成15年 4月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 23/04  
C01G 23/053  
C30B 29/16  
C30B 29/66

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 長谷川 彰

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市左京区田中下柳町 8 番地の 9 4

    【氏名】 平尾 一之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタニアナノチューブおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

長さが  $1\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とするチタニアナノチューブ。

【請求項 2】

直径が  $0.1\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載のチタニアナノチューブ。

【請求項 3】

アスペクト比が 100 以上である請求項 1 または 2 に記載のチタニアナノチューブ。

【請求項 4】

結晶型がアナターゼ型である請求項 1～3 のいずれかに記載のチタニアナノチューブ。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載のチタニアナノチューブに電極を設置してなることを特徴とするセンサー。

【請求項 6】

チタニア粉末を  $60\ ^\circ\text{C}$  以上の水酸化ナトリウム水溶液中に分散させることを特徴とするチタニアナノチューブの製造方法。

【請求項 7】

分散を攪拌により行う請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 8】

チタニア粉末の平均粒径が  $50\ \text{nm}$  以下である請求項 5 または 6 に記載の製造方法。

【請求項 9】

チタニア粉末の量が水酸化ナトリウム水溶液 100 重量部に対して  $0.01$  重量部以上  $0.1$  重量部以下である請求項 5～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

水酸化ナトリウム水溶液の水酸化ナトリウムの濃度が  $7\ \text{mol/l}$  以上  $1$

2 モル／リットル以下である請求項 5～8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

水酸化ナトリウム水溶液の温度が 90℃以上 120℃以下である請求項 5～8 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1  $\mu$ m 以上の長さを有するチタニアナノチューブおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

カーボンナノチューブが発見されて以来、種々の物質についてナノチューブの製造可能性が検討されており、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) のナノチューブが生成することが知られている。チタニアは光触媒活性があり、チタニアナノチューブはチタニア粉末より高い触媒活性を有することが期待されている。

【0003】

チタニアナノチューブとしては、直径 5～80 nm、長さ 50～150 nm のものが知られており、その製造方法としては、平均粒径 15 nm のチタニア粉末を出発原料とし、濃度 15～65 重量%の水酸化ナトリウム水溶液中にチタニア粉末を分散させずに浸漬し、密閉容器内で 20～150℃に加熱する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

しかし、従来のチタニアナノチューブは長さが 150 nm 程度のものしか知られておらず、粉末ではなくナノチューブとしての特性を十分引き出せるものではなかった。

【0005】

このような状況に鑑み、本発明者らは、いかなるチタニアナノチューブがナノチューブとしての特性を十分引き出せるものであるかについて、そして、ナノチューブとしての特性を十分引き出した用途について鋭意検討し、その結果、チタ

ニアナノチューブの長さを  $1\text{ }\mu\text{m}$  を超える長さとするることにより、光センサーおよびガスセンサーとして利用できることに思い至った。

#### 【0006】

さらに、本発明者らは、かかるチタニアナノチューブの製造方法についても鋭意検討した結果、従来のチタニアナノチューブの製造方法においては、チタニアナノチューブが破損しないよう攪拌や振動を避けて水酸化ナトリウム水溶液中に出発原料のチタニア粉末を浸漬することにより行われていたのに対して、驚くべきことに、 $1\text{ }\mu\text{m}$  を超える長さのチタニアナノチューブは、チタニア粉末を一定温度範囲の水酸化ナトリウム水溶液中に攪拌等により分散させることにより製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平10-152323号公報

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、長さが  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上であることを特徴とするチタニアナノチューブを提供する。また本発明は、チタニアナノチューブに電極を配設してなることを特徴とするガスセンサーを提供する。さらに本発明は、チタニア粉末を  $60^{\circ}\text{C}$  以上の水酸化ナトリウム水溶液中に分散させることを特徴とするチタニアナノチューブの製造方法を提供する。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のチタニアナノチューブは、その長さが  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上である。長さが  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上であることにより、両端に電極を設置することが可能となり、センサーとして利用することが可能となる。チタニアナノチューブの長さが長い方が取扱いや加工が容易となるので、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上が好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$  以上がさらに好ましい。より具体的には、光センサー（紫外線センサー、赤外線センサー、可視光センサー）として用いることができ、さらにガスセンサーとして用いることができる。チタニアは光によりその導電性が変化するので、その変化を測定するこ

とにより、紫外線センサー、赤外線センサー、可視光センサーとして用いることができる。また、チタニアナノチューブのチューブ内に特定の気体の分子が吸着されることによりチタニアナノチューブの導電性が変化するので、ガスセンサーとして用いることができる。

なお、電極は通常は、金、白金または銀製の線を接続して設置することができる。

#### 【0010】

また、チタニアナノチューブは強度が高いものと推定されるので、長さが1  $\mu$ m以上であれば、金属材料や樹脂材料に混合して強化材として用いることもできる

#### 【0011】

また、本発明のチタニアナノチューブは、その直径が0.1  $\mu$ m以下であるものが好ましい。直径が0.1  $\mu$ m以下であれば、比表面積が大きく、光またはガスによりチタニアナノチューブの表面または内面が変化することにより導電性が変化し、その導電性の変化を検出するセンサーに用いた場合、感度が高くなるので好ましい。金属材料や樹脂材料に混合して強化するための強化材として用いる用途においても、直径が0.1  $\mu$ m以下であれば、チタニアナノチューブ同士が絡まりやすく、強化効果が大きくなるので好ましい。さらに、本発明のチタニアナノチューブは、そのアスペクト比が100以上であるものがより好ましい。アスペクト比は、物体の長軸方向の長さを最大幅（横断面が円形であれば直径）で除した値である。

#### 【0012】

次に、長さが1  $\mu$ m以上の本発明のチタニアナノチューブを製造する方法を説明する。

本発明の製造方法においては、チタニア粉末を出発原料として用い、チタニア粉末を60℃以上の温度の水酸化ナトリウム水溶液中に分散させる。チタニア粉末を60℃以上の温度の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬しただけでは本発明のチタニアナノチューブは生成せず、理由は明らかではないが、分散させる必要がある。分散方法としては、チタニア粉末を含む水酸化ナトリウム水溶液を攪拌し

でもよいし、超音波などにより分散させてもよいし、これらを組み合わせてもよい。分散が十分でない場合はチタニアナノチューブが生成しないおそれがある。攪拌や超音波による分散は、十分に分散させたあと止めることもでき、水酸化ナトリウム水溶液中での加熱の間続けることもできる。

#### 【0013】

チタニア粉末はルチル型であってもアナターゼ型であってもよい。チタニア粉末は微粒の粉末を用いることが好ましく、具体的には、平均粒径が50 nm以下のものが好ましく、平均粒径20 nm以下のものがより好ましく、10 nm以下のものがさらに好ましい。平均粒径は、粉末の真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) とBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) とから、 $6 / [\text{BET比表面積} \times \text{真密度}]$  により算出されるBET径 ( $\mu\text{m}$ ) として求めることができる。

#### 【0014】

チタニア粉末を分散させる水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化ナトリウムの濃度は、1 M (モル/リットル) 以上15 M以下が好ましく、3 M以上13 M以下がより好ましく、7 M以上12 M以下がさらに好ましい。水酸化ナトリウムの濃度が低すぎる場合または高すぎる場合は、本発明のチタニアナノチューブが生成しないおそれがある。

#### 【0015】

水酸化ナトリウム水溶液の温度は60℃以上であり、90℃以上120℃以下が好ましく、100℃以上120℃以下がさらに好ましい。チタニア粉末を水酸化ナトリウム水溶液中に分散させる時間は、通常は1～50時間程度である。

#### 【0016】

水酸化ナトリウム水溶液中のチタニア粉末の量は、水酸化ナトリウム水溶液100重量部に対して0.01重量%以上0.1重量%以下が好ましく、0.01重量部以上0.04重量部以下の範囲がさらに好ましい。0.01重量%未満であると、チタニア粉末が水酸化ナトリウム水溶液に溶解して消失するおそれがあり、0.1重量%を超えると、本発明のチタニアナノチューブが得られないおそれがある。

#### 【0017】



チタニア粉末を分散させた水酸化ナトリウム水溶液の容器は、開放容器でもよいし、密閉容器でもよい。水酸化ナトリウム水溶液の水の蒸気圧が低い条件で行うときは水の蒸発はあまり起こらないので、大気開放容器でもよいが、水酸化ナトリウム水溶液の水の蒸気圧が高い条件において大気開放で行うときは水の蒸発により水の減少が起こるので還流などにより蒸発した水を戻してやる必要がある。さらに水酸化ナトリウム水溶液の水の蒸気圧が高い条件で行うときは還流などでは、耐圧の密閉容器内で行うことが望ましい。

#### 【0018】

チタニア粉末を水酸化ナトリウム水溶液に分散させている間の気圧は特に限定されないが、常圧（0.08MPa～0.12MPa）または減圧（0.08MPa未満）で行うことが好ましい。

#### 【0019】

チタニア粉末を60℃以上の水酸化ナトリウム水溶液に分散させた後は、室温まで冷却した後、得られた固体を水酸化ナトリウム水溶液から濾過やデカンテーション等の方法により取り出し、洗浄することが好ましい。希塩酸、希硝酸などの希薄な酸で残留水酸化ナトリウムを中和してから水で洗浄することがさらに好ましい。また、得られた固形分を十分乾燥した後、大気中などで加熱してチタニアナノチューブの結晶性を上げることもできる。

#### 【0020】

このようにして製造された本発明のチタニアナノチューブは、長さが1μm以上であり、両端に電極を設置することによりセンサーとして好適に用いることができる。また、本発明のチタニアナノチューブは、樹脂材料や金属材料に混合して強化材料としても好適に用いることができる。さらに、光触媒、紫外線吸収・遮蔽剤、日焼け止め剤、光電池用材料、導電性フィラー、骨充填材等の用途にも用いることができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

## 【0022】

## 実施例 1

濃度 10 モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液 100 重量部と市販のチタニア粉末（テイカ製、ルチル型、平均粒径 10 nm）を 0.0187 重量部とを PTFE 製の容器に入れた。マグネチックスターラーにより攪拌しながら 110℃まで加熱し、110℃で 20 時間保持してアルカリ処理を行った。容器内の固体を遠心沈降管に移し、遠心沈降により固体を沈め、上澄み液を廃棄した。蒸留水を注いでから遠心沈降を行い、固体を洗浄した。蒸留水による洗浄を繰り返した後に、固体に 0.1 N の硝酸を注いで洗浄し、さらに蒸留水を注いで上澄み液の pH が 7 となるまで洗浄を繰り返した。得られた固体を乾燥させ、SEM（日立製作所製、S-510 型）および TEM（日立製作所製、H-9000 型）により観察した結果、長さが最大で約 120  $\mu$ m、直径が 50 nm（アスペクト比は 2400）のチタニアナノチューブが生成していた。得られた固体にはチタニア粒子が混入していたが、チタニアナノチューブの生成量は得られた固体のうちの 9 割以上であり、また得られた固体の全重量は、出発原料のチタニア粉末の約 9 割であった。

## 【0023】

## 実施例 2

出発原料のチタニア粉末として、アナターゼ型のチタニア粉末（石原産業製、平均粒径 6 nm）を用いた以外は実施例 1 と同様にして実施した。SEM により観察した結果、長さが最大で約 120  $\mu$ m、直径が 50 nm（アスペクト比は 2400）のチタニアナノチューブが生成していた。

## 【0024】

## 比較例 1

攪拌を行わず分散させずに浸漬した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。得られた固体は粒子状であり、チタニアナノチューブは生成しなかった。

## 【0025】

## 比較例 2

水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを用いた以外は実施例 1 と同様の

操作を行った。得られた固体は粒子状であり、チタニアナノチューブは生成しなかった。

【0026】

【発明の効果】

本発明の製造方法により長さ  $1\ \mu\text{m}$  以上のチタニアナノチューブを製造することができ、長さ  $1\ \mu\text{m}$  以上の本発明のチタニアナノチューブは、従来のチタニアナノチューブでは用いることができなかったセンサー用、金属材料や樹脂材料の強化材用として好適に用いることができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

従来のチタニアナノチューブは粉末として取り扱われており、粉末ではなくナノチューブとしての特性を充分引き出せるチタニアナノチューブ、その用途およびその製造方法が求められていた。

【解決手段】

長さが $1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするチタニアナノチューブ。前記記載のチタニアナノチューブに電極を設置してなるセンサー。チタニア粉末を $60^{\circ}\text{C}$ 以上の水酸化ナトリウム水溶液中に分散させることを特徴とするチタニアナノチューブの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-109968

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社